Beiträge

zur

Kenntniss der Laurole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock.

Vorgelegt

von

E. Uhlhorn

aus Ovelgönne,

Assistent am chem. Laboratorium der Universität Rostock.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Referent:
Privatdozent Dr. **Töhl.**

Einleitung.

Die ersten Versuche über die Produkte der Destillation des Camphers mit Chlorzink sind von Dumas, Delalande, Gerhardt und Cahours[1]) gemacht.

Sie beschränkten sich darauf zu erklären, dass das im Römisch-Kümmelöl enthaltene Cymol identisch sei mit dem bei der Campherdestillation auftretenden, und zwar deswegen, weil ihre Dichtigkeiten im flüssigen und dampfförmigen Zustande und ihre Siedepunkte dieselben seien. Die chemischen Eigenschaften zeigten aber durchaus keine absolute Uebereinstimmung, weshalb im Jahre 1867 von Fittig, Köbrig und Jilke[2]) eine eingehendere Untersuchung der bei diesem Prozess auftretenden Kohlenwasserstoffe unternommen wurde.

Dabei zeigte es sich, dass neben Cymol, Toluol, Xylol und Pseudocumol noch ein eigenthümlicher, zwischen 180° und 200° siedender Kohlenwasserstoff auftrat, der, Laurol genannt, für vorliegende Arbeit von besonderem Interesse ist.

Durch häufig wiederholtes fraktionirtes Destilliren erhielten Fittig etc. endlich aus der Fraktion 180 bis 190° ein Produkt, welches bei 188° zur Hauptmenge siedete und einen Tribrom und Trinitrokörper lieferte, deren Schmelzpunkte bei 125° resp. bei 84° lagen.

---

[1]) Ann. 38. 345.

[2]) Ann. 145. 129.

Die Oxydation dieses Laurols ergab eine Säure, Lauroxylylsäure genannt[1]), welche die Eigenschaften der Paraxylylsäure hatte, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der bei 155° statt bei 163° lag, und des H_2O Gehaltes des Kalksalzes, der mit 4 Molekülen statt mit $3^1/_2$ Mol. gefunden worden war[2]).

Auf Grund der Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffes ergab sich eine empirische Formel $C_{11}H_{16}$, weshalb sie unter Berücksichtigung des Oxydationsproduktes zu Lauroxylylsäure, diesen neuen Kohlenwasserstoff als ein Propylxylol ansprachen.

Im Jahre 1883 nahm Reuter die Destillation von Campher mit Chlorzink von neuem auf und beschrieb unter anderem auch die Fraktion zwischen 185—195°[3]), aus der er durch Behandeln mit Schwefelsäure und vorsichtiges Eintragen von Eis eine schön crystallisirende Sulfonsäure von den ölig bleibenden trennte.

Das Baryumsalz dieser so isolirten Sulfonsäure crystallisirte mit 5 Mol. Wasser, ergab ein Natriumsalz von guter Crystallisationsfähigkeit, woraus ein Sulfamid vom Schmelzpunkt von 127° schliesslich hergestellt wurde. Der aus letzterem im Druckrohr abgesprengte Kohlenwasserstoff, α-Laurol genannt, siedete bei 190—191° und ergab bei der Oxydation die Paraxylylsäure F. P. 163°.

Eine weitere Verarbeitung der nicht fest gewordenen Sulfonsäuren führte nur zur Beschreibung eines wasserfreien Ba-Salzes mit 23,5 % Ba (berechnet für propylxylolsulfons. Ba = 23,2 % Ba) und zur Isolirung eines Kohlenwasserstoffes, des β-Laurols, der, aus der öligen Sulfonsäure mit HCl im Druck-

[1]) Ann. 145. 151.
[2]) Ann. 151. 275.
[3]) Ber. 16. 627.

rohr abgesprengt, einen Siedepunkt von 184—186 ° zeigte. Seine Oxydation ergab die Xylylsäure vom Schmelzpunkt 126 °.

Die von Reuter angestellte Elementaranalyse seines α-Laurols ergab die empirische Formel $C_{11}H_{16}$, aus welchem Grunde er den Kohlenwasserstoff für Propylxylol hielt.

Diesen Ansichten gegenüber tritt eine Abhandlung Montgolfiers[1]), der einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 195 ° mit dem Namen Laurol belegt und als isomer mit dem Cymol $C_{10}H_{14}$ betrachtet. Ein Dibromprodukt schmolz nach diesen Angaben bei 201 °, während die Laurolsulfonsäure ein Baryumsalz mit 4 Mol. Crystallwasser lieferte.

Ebenfalls brachten Armstrong und Miller[2]) kurze Notizen in ihrer Abhandlung „zur Kenntniss des Camphers", und behandelten auf Grund der Oxydation ihres Kohlenwasserstoffes zu Paraxylylsäure und der Salze der Sulfonsäure den bei 189 ° siedenden Antheil als Dimethyläthylbenzol.

Um diese widersprechenden Angaben und Ansichten klar zu legen, unternahm ich es auf Anrathen von Herrn Privatdozenten Dr. A. Töhl zuerst, die bisher noch nicht bekannten Dimethylpropylbenzole darzustellen und zwar auf dem Wege der Fittig'schen Synthese.

Ein Vergleich dieser so erhaltenen Kohlenwasserstoffe und deren Verbindungen einerseits und der in hiesigem Laboratorium genau untersuchten Aethylxylole[3]) andererseits mit den Resultaten Reuter's etc. und den meinigen muss uns einen klaren Aufschluss geben, in welche Klasse der substituirten Xylole die sogenannten Laurole einzureihen sind.

---

[1]) Ann. chym. phys. (5) 14. 91. Jahresber. 1878. 649.

[2]) Ber. 16. 2257.

[3]) Stahl, Geyger, Dissert. Rostock. 1889, 1890.

Erster Theil.

A. Propylorthoxylol.

Auf dem Wege der Fittig'schen Synthese wurde aus Monobromorthoxylol (S. P. 210 - 213°) und normalem Propylbromid in ätherischer Lösung bei Gegenwart der berechneten Menge Natrium ein farbloser Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 209° siedete, einen Geruch nach frisch durchschnittenen Wurzeln zeigte und bei — 20° nicht fest wurde.

Sulfonsäure.

Beim Schütteln mit der zweifachen Menge conc. Schwefelsäure löst sich das Propyl-o-xylol rasch auf, ohne sich erheblich dabei zu bräunen. Auf Zusatz von Eis scheidet sich die Sulfonsäure crystallinisch ab.

Sulfons. Barium.

Dasselbe stellte ein in heissem Wasser mässig schwer lösliches, in warzenförmigen Drusen crystallisirendes Salz dar.

Wasserbestimmung: 0,3101 gr lufttrockenes Salz verliert bei 115—120° 0,0284 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
9,4 %	9,16 %

für $3^1/_2$ Mol. H_2O.

0,2924 gr. wasserfreies Salz ergaben 0,0994 gr. $BaCO_3$ entsprechend 0,0691 gr. Ba.

Für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2$ Ba

berechnet:	gefunden:
23,2 % Ba.	23,9 % Ba.

Sulfons. Magnesium.

Durch Umsetzen des Ba-Salzes mit $MgSO_4$ erhalten, bildet es blätterige Crystalle mit 5 Mol. H_2O.

0,1279 gr. lufttrockenes Salz verlieren 0,0197 gr. H_2O bei 120°.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 15,8 %	15,4 %.

Sulfons. Natrium.

Bildet atlasglänzende Prismen, ist in 4 Theilen Wasser löslich und crystallisirt mit 1 Mol. H_2O.

0,2324 gr. Salz verlieren 0,0152 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 6,7 %	6,5 %.

Propylorthoxylolsulfamid.

Das scharfgetrocknete Natriumsalz wurde mit PCl_5 zusammengerieben und das so erhaltene Reaktionsprodukt in starke NH_3 Flüssigkeit eingetragen. Es schied sich sofort ein festes Sulfamid ab, welches nach der Jacobsen'schen Methode[1]) gereinigt und umcrystallisirt bei 123—124° schmilzt.

Sulfanilid.

Es bildet weisse, verfilzte Nadeln und zeigt einen Schmelzpunkt von 213 - 214°.

Tribrompropylorthoxylol.

Aus Alcohol crystallisirt es in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt von 48°.

Bei der

Oxydation

des Propylorthoxylols mittelst verdünnter Salpetersäure 1 : 3 wurde eine Säure erhalten, die nach sorg-

[1]) Stahl, Diss. Rostock. 1889.

fältiger Reinigung von den nebenbei entstandenen Nitrosäuren und nach dem Umcrystallisiren bei 162° schmilzt. Es ist dieselbe also mit der erwarteten

1 2 4

Paraxylylsäure CH_3CH_3COOH identisch, Leider war die Quantität eine zu geringe, um die Destillation mit Aetzkalk vornehmen zu können.

B. Propylmetaxylol.

Nachdem durch Zufügen der berechneten Menge Brom zu Metaxylol bei Anwesenheit von etwas Jod das Monobromxylol vom Siedepunkt 203–204° hergestellt worden war, wurde dieses mit Propylbromid in ätherischer Lösung und mit Natrium, genau nach den Angaben Fittig's gemischt und am Rückflusskühler längere Zeit stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Verdampfen des Aethers wurde der neue Kohlenwasserstoff fraktionirt. Er siedet bei 208—208,5° und wird bis — 20° nicht fest.

Sulfonsäure.

In der zweifachen Menge H_2SO_4 löst sich der Kohlenwasserstoff ohne bedeutende Färbung auf. Die entstandene Sulfonsäure wurde durch allmähliges Zufügen von kleinen Eisstücken abgeschieden und in gut ausgebildeten nadelförmigen Gruppen erhalten. Ihr

Baryumsalz

crystallisirt in prachtvollen Nadeln mit 2 Molekülen Wasser.

0,3608 gr. Salz verlieren 0,0183 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 5,7 %	5,1 %

Baryumbestimmung: 0,3425 gr. wasserfreies Salz ergaben 0,0779 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
23,2 % Ba.	22,8 % Ba.

Natriumsatz.

Bildet lange, durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln und crystallisirt mit $4^1/_2$ Mol. H_2O.

0,4990 gr. Salz verlieren 0,1214 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 24,5 %	24,3 %.

Magnesiumsalz.

Es crystallisirt in dünnen farblosen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,2579 gr. Salz verlieren 0,0397 gr. $H_2O = 5$ Mol. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 15,8 %	15,4 %.

Propylmetaxylolsulfamid.

Es wurde aus dem Natriumsalz auf die bekannte Weise erhalten und gereinigt und ergab nach zweimaligem Umcrystallisiren einen Schmelzpunkt von 102°.

Sulfanilid.

Durch Eintragen des Sulfochlorids in Anilin erhalten, schmilzt es nach häufigem Umcrystallisiren bei 180—182°.

Trinitropropylmetaxylol.

In ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure (1 + 2) wurden 2 gr. Kohlenwasserstoff nach und nach eingetragen und darauf das Ganze auf dem Dampfbade eine Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten schon schieden sich feine Nadeln ab, die, mit Natronlauge gewaschen und aus Alcohol häufiger umcrystallisirt, bei 110° schmelzen.

Stickstoffbestimmung: 0,0426 gr. Substanz gaben (nach der Dumas'schen Methode) bei 776,5 mm. Barometerstand und 15° C. 5,6 ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
14,84 % N	15,6 % N.

Tribrompropylmetaxylol.

Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffs wurde nach Zusatz von etwas Jod mit der ausreichenden Quantität Brom nach und nach behandelt und einige Zeit stehen gelassen. Nach einigen Tagen wurde das überschüssige Brom durch Abrauchen entfernt und das entstandene Produkt gewaschen und aus Alcohol umcrystallisirt. Schmelzpunkt 39°.

Brombestimmung: 0,1588 gr. Substanz ergaben 0,226 gr. AgBr = 0,0961 gr. Br.

Berechnet:	Gefunden:
62,3 % Br	60,5 % Br.

Eine

Oxydation

des Kohlenwasserstoffs musste mir Aufklärung geben, ob ich durch Einführung der Propyl-Gruppe in das Metaxylol ein Propylxylol von der Stellung $CH_3CH_3C_3H_7$ erhalten hatte. In der That sah ich

1 3 4

meine Voraussetzung insofern bestätigt, als ich nach der Reinigung und dem Umcrystallisiren eine Säure vom Schmelzpunkt 126° bekam, die sich als Xylylsäure CH_3CH_3COOH erwies.

1 3 4

C. Propylparaxylol.

Es wurde ganz analog wie bei den vorigen Synthesen die Propyl-Gruppe in Paraxylol nach der Fittig'schen Reaktion eingeführt. Der Siedepunkt dieses so erhaltenen neuen Kohlenwasserstoffes liegt bei 206—207°.

Sulfonsäure.

Sie crystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in nadelförmigen Gruppen und giebt, mit reinem $BaCO_3$ bis zur Sättigung versetzt, ein

Baryumsalz,

welches in grossen, atlasglänzenden Tafeln und Blättchen ohne Wasser crystallisirt.

Baryumbestimmung: 0,2634 gr. Salz ergaben 0,0599 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
23,2 % Ba	22,9 % Ba.

Natriumsalz.

Es ist äusserst leicht löslich und scheidet sich beim Eindampfen in langen, atlasglänzenden Nadeln ab; es enthält $1^1/_2$ Mol. H_2O.

Wasserbestimmung: 0,1448 gr. Salz verlieren 0,0142 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 9,7 %	9,8 %.

Sulfamid.

Crystallisirt in dünnen, atlasglänzenden Blättchen und schmilzt bei 124,5°.

Sulfanilid.

Es zeigt kurze rhombische Crystallformen und schmilzt bei 215—216°.

Die Nitrirung des Propylparaxylols mittelst Salpeterschwefelsäure ergab eine

Trinitroverbindung,

die in langen Nadeln crystallisirt und bei 85° schmilzt.

Stickstoffbestimmung: 0,06 gr. Substanz ergaben nach Dumas'scher Methode 8 ccm. N bei einem Barometerstand von 775,5 mm. und 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
14,84 % N	15,7 % N.

Tribrompropylparaxylol.

Lange, derbe Nadel, in heissem Alcohol schwer löslich und bei 49° schmelzend.

Brombestimmung: 0,0390 gr. Subst. ergaben 0,0612 gr. AgBr = 0,0260 gr. Br.

Berechnet:	Gefunden:
62,3 % Br.	66,6 % Br.

D. Isopropylmetaxylol.

Ich versuchte mittelst der Fittig'schen Synthese eine Einführung der Isopropyl-Gruppe in Monobrommetaxylol zu bewerkstelligen, was mir jedoch ebenwenig wie andern Chemikern, wie Fittig, Jacobsen etc., gelang. Aus dem Grunde entschloss ich mich, einen andern Wege einzuschlagen und zwar nach Angaben Jacobsen's[1]), in ein Isopropylbenzol nach einander die CH_3-Gruppen einzuführen.

Zu dem Ende ging ich von reinem, durchaus trockenem Benzol und dem Isopropylbromid aus. Bei Gegenwart von Al_2Cl_6 liess ich diese beiden Körper in Eiskälte auf einander einwirken. Nach Beendigung der sofort sehr heftig eintretenden Reaction goss ich das Produkt in Wasser, wusch mit Natronlauge, trocknete und fraktionirte darauf die Kohlenwasserstoffgemenge. Der zwischen 145° und 160° siedende Antheil, wohl meist aus Cumol bestehend, wurde darauf mit der berechneten Menge Brom in das Monoderivat übergeführt, wobei das Bromatom nach Beobachtungen Jacobsen's[2]) zur Isopropyl-Gruppe in die Parastellung tritt. Nach dem Waschen und

[1]) Ber. 12. 429.
[2]) Ber. 12. 430

Destilliren siedete das so gebildete Parabromisopropylbenzol in der Hauptsache bei 217°.

Um nun in letzterem das Bromatom durch die Methyl-Gruppe ersetzen zu können, wurde mittelst CH_3J in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natrium wiederum genau nach Fittig's Angaben verfahren und zuerst in der Kälte stehen gelassen.

Während sich bei den übrigen Synthesen, wo es sich um die Einführung der Normalpropyl-Gruppe in ein Monobromxylol handelte, eine schnelle, ja zuweilen recht stürmische Reaktion bemerken liess, konnte in diesem Falle in der Kälte keinerlei Einwirkung beobachtet werden. Deswegen wurde der Kolben mit Rückflusskühler versehen, in ein Wasserbad gestellt und bis auf 40° erwärmt. Jedoch auch jetzt blieb tagelang der Inhalt des Kolbens unverändert, bis plötzlich eine vollständige Umsetzung, oft mit stürmischer Heftigkeit, eintrat. Ein derartiges Verhalten der Kohlenwasserstoffe mit der Isopropyl-Gruppe hatte ich auch bei der nachfolgenden Fittig'schen Synthese Gelegenheit zu beobachten.

Nachdem die Umsetzung beendet schien, wurde das Reaktionsprodukt, Paraisocymol,

Siedep. 173°

über destillirt und durch Fraktioniren von Kondensationsprodukten etc. befreit. So gereinigt wurde es mit der berechneten Menge Brom unter bekannten Bedingungen in das Monobromparaisocymol übergeführt, welches nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und dem Trocknen eine stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellte. Siedepunkt 220°.

Da es von Wichtigkeit war zu erfahren, ob das Brom in die Stellung 2 oder 3 getreten war, so wurde eine Oxydation des Monobromparaisocymols mit Chromsäuregemisch unternommen, die aber zu keinem Resultate führte, während die Behandlung mit Salpetersäure in der günstigsten Weise verlief. Nach dem Entfernen der Nitrosäuren, dem Destilliren mit Wasserdampf und dem Umcrystallisiren aus Aether und Alcohol ergab sich eine Bromtoluylsäure, die bei 194° schmilzt, also folgende Konstitution hat

Durch Ersetzung des Bromatomes des Monobromparaisocymols durch die CH_3-Gruppe mittelst Fittig'scher Synthese entstand ein Isopropylxylol, welches identisch sein müsste mit dem Reuter'schen sog. β-Laurol 184—186°, falls dieses letztere ein Isopropylsubstitionsprodukt des m-Xylols wäre. Folgende nähere Untersuchungen aber beweisen die Hinfälligkeit dieser Vermuthung.

Isopropylmetaxylol.

Es ist eine farblose, ähnlich den Normalpropylxylolen riechende Flüssigkeit, welche bei 194—195° (im Dampf) siedet. Die

Sulfonsäure

bildet sich ohne bedeutende Färbung durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit der doppelten Menge Schwefelsäure und crystallisirt in zu Drusen vereinigten Prismen.

Sulfons. Baryum.

Es ist äusserst leicht löslich und crystallisirt in Drusen in langen, spiessigen Nadeln.

Wasserbestimmung: 0,1256 gr. Salz verlieren 0,0114 gr. H_2O. Auf 3 Mol.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 8,4 %	9,01 %.

0,1142 gr. wasserfreies Salz entsprechen 0,0267 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba: 23,2 %	Ba: 23,4 %.

Sulfons. Natrium.

Wurde durch Umsetzung des Baryumsalzes mittelst Natriumsulfat in der Hitze dargestellt und crystallisirt nach dem Filtriren und Eindampfen in äusserst dünnen, langen Nadeln. Es ist in der Hälfte Wasser löslich und besitzt 4 Mol. Wasser.

0,2294 gr. Salz verlieren 0,0518 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 22,4 %	22,57 %.

Sulfamid.

Es crystallisirt aus etwas verdünntem Alcohol in sehr dünnen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 163 °. Bemerkenswerth ist, dass letzterer um ca. 40 ° höher liegt, als der der Normal-Propylortho- und Paraxylolsulfamide und um 61 ° höher als derjenige des n-Propylmetaxylolsulfamids.

Sulfanilid.

Aus Alcohol crystallisirt es in langen, weissen Nadeln vom Schmelzunkt 207 °.

Tribromisopropylxylol.

Bildete sich in verhältnissmässig kurzer Zeit auf die bekannte Weise durch Eintragen von Brom in den mit etwas Jod versetzten Kohlenwasserstoff unter Ausschluss der Wärme und des Lichts. Aus Alcohol,

in dem das Produkt schwer löslich ist, verschiedentlich umcrystallisirt, ergaben sich weisse Nadeln, die bei 261 ° schmelzen. Bei diesem Produkt ist die Verschiedenheit in Bezug auf den Schmelzpunkt und verglichen mit den Normalpropylxylolen noch augenfälliger.

Brombestimmung:

1) 0,0590 gr. Substanz ergaben 0,0847 gr. AgBr = 0,0360 gr. Br.
2) 0,0632 gr. Substanz ergaben 0,0923 gr. AgBr = 0,0392 gr. Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br: 62,3 %	1) 61,01 %
	2) 62 %.

Das

Trinitroisopropylxylol

crystallisirte in langen Nadeln und schmilzt bei 182 °. Leider sind die erhaltenen Ausbeuten zu gering, um eine N-Bestimmung damit ausführen zu können.

E. Symetrisches Normal-Propylxylol.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Jacobsen[1]) durch Kondensation von Methylpropylketon mit Aceton erhalten. Sein Siedepunkt liegt bei 206—210 ° und eine vorgenommene Oxydation ergab Mesitylensäure. Leider ist über diesen Körper nichts Weiteres bekannt, jedoch genügt die Höhe seines Siedepunktes schon, um einer Verwechselung mit Laurolen vorzubeugen.

[1]) Ber. 8. 1259.

Zweiter Theil.

Die Produkte der Destillation von Campher mit Chlorzink.

Da die Destillation von Campher mit Chlorzink im hiesigen Laboratorium schon häufiger angestellt worden ist, so will ich kurz auf die Bedingungen eingehen, unter denen die günstigsten Ausbeuten erhalten werden.

Ein Papin'scher Topf mit Ansatzrohr am Deckel wurde zu $^1/_3$ mit rohem Chlorzink beschickt und alsdann auf ein mässig starkes Kohlenfeuer gesetzt. Sobald das Chlorzink gehörig geschmolzen war, wurde durch eine mittelst eines Korkstopfens verschliessbare Oeffnung des Deckels fein gepulverter Campher aus einer Glasröhre in den Topf geschüttet und so lange mit weiterem Zuschütten gewartet, bis kein Destillat mehr überging.

Nach 4—5stündigem Destilliren thut man gut, zu unterbrechen und den Topf zu reinigen, da sich der Boden desselben alsdann mit einer so dicken Schicht, einer kohligen Masse überzogen hat, dass eine Steigerung der Hitze nur durch übergrosse Feuerung zu erreichen ist.

Das Destillat wurde dann nach bekannter Weise mittelst Natronlauge von den Phenolen befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Natrium destillirt.

Zuerst behandelte ich die Fraktion 180—185° mit Schwefelsäure, versuchte vergeblich eine crystallisirende Sulfonsäure herauszubekommen und mit

gleichem Misserfolge eine Trennung der Salze durch fraktionirtes Crystalliren zu erzielen. Dieselben Schwierigkeiten stellten sich mir beim Behandeln der Fraktionen 185 - 190°, 190 - 195° entgegen, weswegen ich mich entschloss, die mir noch übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffe Grad für Grad zu fraktioniren und zu verarbeiten.

1) Fraktion 183—184,5°.

Mit conc. Schwefelsäure behandelt, wurde eine Sulfonsäure erhalten, die nicht zur Crystallisation zu bringen war. Deswegen wurde sie mit kohlensaurem Baryt in das

Baryumsalz

übergeführt, welches (neben undeutlich crystallinischen Salzgemengen) grösstentheils in dünnen, glänzenden, schwer löslichen Blättern rein erhalten wurde. Es ist wasserfrei.

Baryumbestimmung: 0,2408 gr. Salz ergaben 0,058 gr. Ba.

Also:

Berechnet:

Für propylxylolsulfons. Ba	23,2 % Ba.
Für äthylxylolsulfons. Ba	24,3 % Ba.
Gefunden	23,7 % Ba.

Natriumsalz.

In dünnen, altlasglänzenden Blättchen, mit 1 Mol. H_2O crystallisirend.

H_2O-Bestimmung: 0,1898 gr. Salz verlieren 0,0135 gr. H_2O.

Berechnet:

Für äthylxylolsulfons. Natrium	7,08 % H_2O.
Gefunden	7,1 % H_2O.

Kupfersalz.

Es crystallisirt in hellblauen Blättchen mit 8 Mol. Wasser. Das wasserfreie Salz, welches gelbgrün gefärbt ist, entsteht beim Erhitzen auf 110—115°, während bei 125° schon Zersetzungserscheinungen auftreten.

H_2O-Bestimmung: 0,0932 gr. Salz verlieren 0,0214 gr. H_2O.

Berechnet für äthylxylolsulfons. Cu 22,7 % H_2O.
Gefunden . . . . . 22,9 % H_2O.

Sulfamid,

aus dem Natriumsalz dargestellt, zeigte einen Schmelzpunkt von 115—117°.

Der hieraus durch Absprengen gewonnene Kohlenwasserstoff, der bei 186° in der Hauptmenge siedete, ergab nach der

Oxydation

mit verdünnter Salpetersäure eine Säure, die nach dem Reinigen und mehrmaligem Umcrystallisiren bei 132° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt deutet auf Isoxylylsäure CH_3CH_3COOH.

1 4 2

2) Fraktion 185—187°.

Die nach Verarbeitung dieser Fraktion gewonnenen Resultate sind nicht erheblich, da die Trennung der schlecht crystallisirten Salze nicht möglich war. Jedoch wurde mittelst PCl_5 aus dem sulfons. Natrium ein

Sulfamid

hergestellt, welches, allerdings mit schmierigen Bestandtheilen stark verunreinigt, dennoch zu einem reinen Produkt führte, welches in langen, weissen

Nadeln crystallisirte und seinen Schmelzpunkt bei 148° hatte. Der hieraus abgesprengte, meist bei 186° siedende Kohlenwasserstoff wurde behufs Konstitutionsbestimmung mit Salpetersäure oxydirt, wobei die Metaxylylsäure CH_3CH_3COOH vom Schmelzpunkt
1 3 4
126° entstand.

3) Fraktion 187,5—189,5°.

Aus den Kohlwasserstoffen dieser Siedehöhe erhielt Reuter eine crystallisirte Sulfonsäure, was mir jedoch trotz vorsichtigem Eintragen von Eis und trotz guter Kühlung nicht gelingen wollte.

Sulfons. Baryum.

Es crystallisirt in schönen, atlasglänzenden, rhombischen Blättern und Tafeln, ist in Wasser mässig schwer löslich und besitzt 3 Mol. H_2O.

H_2O-Bestimmung:

1) 0,2106 gr. Salz verlieren 0,0182 gr. H_2O.
2) 0,2245 gr. Salz verlieren 0,02 gr. H_2O.

Für äthylxylolsulfons. Ba:

Berechnet:	Gefunden:
1) 8,7 % H_2O	1) 8,6 % H_2O
	2) 8,9 % H_2O.

Baryumbestimmung: 0,2045 gr. wasserfreies Salz ergaben 0,0497 gr Ba.

Berechnet: Ba: 24,3 % für äthylxylolsulfons. Ba.
Ba: 23,2 % für propylxylolsulfons. Ba.
Gefunden: Ba: 24,3 %.

Natriumsalz.

Weisse, ungemein leicht lösliche Blätter mit $1^1/_2$ Mol. Crystallwasser.

0,1898 gr. Salz verlieren 0,0202 gr. H_2O.

Für äthylxylolsulfons. Natrium:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 10,26 %	10,6 %.

Magnesiumsalz.

Es bildet lange, durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln mit 9 Mol. H_2O.

0,2464 gr. Salz verlieren 0,0634 gr. H_2O.

Für äthylxylolsulfons. Magnesium:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 26,4 %	25,6 %.

Kupfersalz.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser und crystallisirt in feinen Nadeln von blassblauer Farbe,

H_2O-Bestimmung: 0,0656 gr. Salz verlieren 0,0142 gr. H_2O.

Berechnet für 8 Moleküle 22,7 % H_2O.

Gefunden . . . . . 21,6 % H_2O.

Sulfamid.

Es sind, aus mässig verdünntem Alcohol crystallisirt, lange, spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 126°. Der hieraus mittelst Salzsäure im Druckrohr abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete bei 189—190° und ergab bei der

Oxydation

mittelst Salpetersäure die Paraxylylsäure vom Schmelzpunkt 163° CH_3CH_3COOH.

1 2 4

Aus der jetzt folgenden Fraktion von 190–192° konnte nach Herstellung der Sulfonsäure und deren Baryumsalz keine grössere Menge eines einheitlich erscheinenden Salzes gewonnen werden. Zum Theil

crystallisirte aus dem Gemisch der Baryumsalze ein schwer lösliches heraus, ferner eins, welches nach vollführter Crystallwasserbestimmung und nach seinen Crystallformen sich als das Salz der 3ten Fraktion mit 3 Mol. Wasser erwies. Schliesslich hatte auch ich, ebenso wie Reuter, Gelegenheit grössere Mengen eines gummiartig eintrocknenden Salzes zu beobachten, welches aber so schlechte Aussicht auf Reingewinnung bot, dass von einer Verarbeitung desselben Abstand genommen wurde.

Die

4) Fraktion 193—196°

lieferte verhältnissmässig wenig Kohlenwasserstoff, der sich leicht in der doppelten Menge conc. Schwefelsäure ohne bedeutende Braunfärbung auflöste. Die Abscheidung der Sulfonsäure geschah durch vorsichtiges Zufügen von kleinen Eisstücken, jedoch war sie nicht zur Crystallisation zu bringen. Ihr

Baryumsalz

lieferte beim fraktionirten Crystallisiren ein schwerlösliches, wasserfreies Produkt (ca. $^1/_3$), während der übrige Theil die bekannten Blättchen der 3 Fraktion mit 3 Mol. Crystallwasser (Sulfamid 125—126°) zeigte. Auf eine ganz geringe Menge eines gummiartig eintrocknenden, nicht zur Crystallisation zu bringenden Antheils brauchte bei dieser Fraktion keine Rücksicht genommen zu werden.

Schlussbetrachtung.

Nach diesen Beobachtungen komme ich zu dem Schluss, dass die bei der Destillation von Campher mit Chlorzink auftretenden Kohlenwasserstoffe der Fraktion 180—195° neben anderen jedenfalls zwei

Aethylxylole enthalten, deren Identität durch die übereinstimmenden Eigenschaften der Salze und Sulfamide mit denjenigen der synthetisch dargestellten Aethylxylole bei der Ortho- $CH_3 . CH_3 . C_2H_5$ (1 2 4) und Para-Verbindung $CH_3 . C_2H_5 . CH_3$ (1 2 4) festgestellt ist. Aus der durch die Campherdestillation erhaltenen Fraktion 185—187° gelang es mir nicht, die sulfonsauren Salze in so reinem Zustande zu bekommen, um ihre Eigenschaften mit denen des synthetisch dargestellten Aethylmetaxylols $CH_3 . CH_3 . C_2H_5$ (1 3 4) vergleichen zu können. Jedoch die Isolirung des bei 148—149° schmelzenden Sulfamides, welches dem der Metaverbindung entspricht, so wie eine Konstitutionsbestimmung des aus dem Sulfamide erhaltenen Kohlenwasserstoffs lassen auf die Anwesenheit auch des Aethylmetaxylols einen nahezu sichern Schluss ziehen.

Umstehend gebe ich eine den Gegenstand vorliegender Arbeit veranschaulichende Tabelle.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Die Anregung dazu wurde mir von dem verstorbenen Herrn Prof. Jacobsen gegeben, dem zu danken mir leider nicht mehr vergönnt ist. Für die Förderung und freundliche Unterstützung bei meinen Untersuchungen will nicht versäumen, Herrn Privatdozenten Dr. Töhl meinen ehrerbietigsten Dank zu sagen.

Rostock, den 1. April 1890.

E. Uhlhorn.

	Propylxylole			Isopropylxylol
	1 . 2 . 4 $CH_3CH_3C_3H_7$	1 3 4 $CH_3CH_3C_3H_7$	1 4 3 $CH_3CH_3C_3H_7$	1 3 4 $CH_3CH_3CH(CH_3)_2$
Siedepunkte:	209°	208—208,5°	206—207°	194—195°
Baryumsalze:	$3^1/_2$ H_2O	2 H_2O	Wasserfrei	3 Mol. H_2O
Natriumsalze:	1 Mol. H_2O	$4^1/_2$ Mol. H_2O	$1^1/_2$ Mol. H_2O	4 Mol. H_2O
Kupfersalze:	—	—	—	—
Magnesiumsalze:	5 Mol. H_2O	5 Mol. H_2O	—	—
Schmelzpunkt d. Sulfamids:	123—124°	102°	24,5°	163°
Schmelzpunkt d. Tribromkörpers:	48°	39°	49°	231°
Trinitrokörper:	—	110°	85°	182°

	Aethylxylole			
	ortho	meta	para	
Siedepunkte:	187—188°	185—186°	186°	
Baryumsalze:	3 Mol. H_2O	2 Mol. H_2O	Wasserfrei	
Natriumsalze:	$1^1/_2$ Mol. H_2O	2 Mol. H_2O	1 Mol. H_2O	
Kupfersalze:	—	—	8 Mol. H_2O	
Sulfamide:	126°	148°	116—117°	
Tribromkörper:	93°	94—95°	89°	
Trinitrokörper:	121°	127°	128°	

Kohlenwasserstoffe,
welche aus der durch Campher- und Chlorzinkdestillation erhaltenen Fraktion von 183—193° isolirt und charakterisirt worden sind.

	ortho	meta	para	
Siedepunkte:	189—190°	186°	186°	
Baryumsalze:	3 Mol. H_2O	—	Wasserfrei	
Natriumsalze:	$1^1/_2$ Mol. H_2O	—	1 Mol. H_2O	
Kupfersalze:	8 Mol. H_2O	—	8 Mol. H_2O	
Magnesiumsalze:	9 Mol. H_2O	—	—	
Sulfamide:	126°	148°	115—116°	